

滑石粉填充二醋酸纤维素复合材料的性能研究

王天赋 倪忠斌 侯荣杰 东为富 陈明清*

(江南大学化学与材料工程学院, 无锡 214122)

摘 要 采用熔融共混方法制备了二醋酸纤维素(CA)/三醋酸甘油酯(GT)/滑石粉(Talc)(CA/GT/Talc)复合材料。研究了滑石粉的粒径、表面处理工艺和添加量对复合材料力学性能、耐热性能、转矩流变性能及微观结构的影响。结果表明,滑石粉的加入有效改善了复合材料的力学性能。并且滑石粉的粒径越小越有利于复合体系的力学性能的提高。5000 目滑石粉经过表面处理后对复合体系的力学性能效果更好。复合材料的拉伸强度、断裂伸长率及冲击强度随着滑石粉用量的增加呈先上升后下降的趋势,在 5000 目改性滑石粉用量为 2%(wt,质量分数)条件下,制得的 CA/GT/Talc 复合材料与未添加滑石粉的 CA/GT 体系相比,拉伸强度从 62.00MPa 提高至 81.63MPa,断裂伸长率从 13.8%增加至 52.0%,缺口冲击强度为 17.05kJ/m²,增加约 4 倍。

关键词 二醋酸纤维素,滑石粉,硅烷偶联剂,增韧增强改性

Study on property of CA/GT/Talc composite

Wang Tianfu Ni Zhongbin Hou Rongjie Dong Weifu Chen Mingqing

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract The composites of cellulose diacetate (CA), glycerin triacetate (GT) and talc were prepared by melt blending. The effects of particle size, surface treatment process and addition amount of talc on the mechanical properties, heat resistance, torque rheological properties and microstructure of the composites were investigated. The results indicated that the addition of talc can effectively improve the mechanical properties of composites. After surface treating by 5000 mesh talc, the mechanical properties of the composite system were better. The tensile strength, elongation at break, and impact strength of composites increased first and then decreased with the increase in the amount of Talc. Under the condition the amount of 5000 mesh modified talc was 2wt%, the tensile strength increased from 62.00MPa to 81.63MPa and the elongation at break increased from 13.8% to 52.0% compared with the CA/GT system without talc. The impact strength was increased by about 4 times to 17.05kJ/m².

Key words cellulose diacetate, talc, silane coupling agent, toughening modification

醋酸纤维素最早于 1865 年由 Schützenberger 发明,是世界上最古老的生物基聚合物之一^[1-3],它由纤维素通过酯化生产。二醋酸纤维素(CA)作为一种重要的纤维素衍生物,由于其生物相容性、无毒性和降解性,在塑料和化纤工业中应用比较普遍。其中,CA 主要用于汽车仪表盘、眼睛框架、发卡、各类工具手柄、保温绝缘材料和电子产品外壳等,也可用作包装薄膜^[4-6]。由于 CA 分子链上含有大量羟基、乙酰基等极性基团,分子链呈刚性,分子间相互作用力较大,分子链段的活动性较差,使得 CA 制品韧性差,加工难度大,从而限制了其应用,因此有必要对其进行改性^[7-10]。在高聚物中添加无机填料是

提高性能和降低成本的常用方法,滑石粉(Talc)是一种由层状硅酸盐晶体组成的矿物,其具有来源丰富、价格低廉、无毒环保及加工成型性较好等特点,近年来研究发现其作为材料的结晶成核剂也同样具有促进成核的效果,且滑石粉作为增强材料被广泛应用到多种聚合物基体中^[11-14]。本研究选用片状的滑石粉填充到 CA 中,然而,由于 CA/滑石粉复合体系两相界面的亲和性不强,相容性差,使得滑石粉无法被 CA 熔体浸润而易自身聚集成团,通常须对滑石粉进行表面处理^[15-17]。

本研究采用 KH560 对不同细度滑石粉进行表面改性,然后将未改性滑石粉和改性滑石粉分别与

基金项目:“十二五”支撑计划课题(2015BAD16B06)

作者简介:王天赋(1993-),女,硕士,主要从事高分子材料加工成型研究。

联系人:陈明清(1962-),男,博士,教授,主要从事高分子合成与加工研究。

CA 熔融共混,制备了不同配合比的 CA 复合材料。考察滑石粉含量和细度对 CA/滑石粉复合材料力学性能的影响,并研究改性前后复合材料的力学性能变化。

1 实验部分

1.1 原料

CA(取代度 $D=2.25$),四川普什有限公司;三乙酸甘油酯(GT)、KH560、冰醋酸、无水乙醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;滑石粉(Talc, 5000 目、2500 目和 1250 目),江阴市广源超微粉有限公司。

1.2 仪器

电热恒温鼓风干燥箱(PH07-9076A 型),上海精宏仪器设备有限公司;超声波仪(VGT-1990QT 型),深圳市固特宏业机械设备有限公司;高速台式离心机(TGL-16G 型),上海安亭科学仪器有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;高速多功能粉碎机(200A 型),昆明铁申商贸有限公司;恒速搅拌器(S212 型),上海梅颖浦仪器制造有限公司;转矩流变仪(HAAKE PolyLab-OS 型),德国哈克公司;全自动硫化成型机(KY-3201 型),东莞开研机械设备厂;微机控制电子万能试验机(5967 型),英斯特朗试验设备贸易有限公司;复合式冲击试验机(HIT-2492 型),承德市金建检测仪器有限公司;热变形-维卡软化点温度测试仪(HDT/V-3216 型),承德市金建检测仪器有限公司;转矩流变仪(HAAKE PolyLab-OS),德国哈克公司;扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型),日本日立株式会社。

1.3 样品的制备

首先称取滑石粉采用电热恒温鼓风干燥箱(PH07-9076A 型,上海精宏仪器设备有限公司)120℃干燥 12h。称取无水乙醇:去离子水以 3:1 体积配合比配成乙醇水溶液,加入适量的 KH560(滑石粉与偶联剂的质量配合比为 100:2),采用超声波仪(VGT-1990QT 型,深圳市固特宏业机械设备有限公司)室温超声处理 10min,加适量冰醋酸至弱酸性,继续分散 30min,称取适量滑石粉,将粉体与均匀分散的悬浮液加入到装有温度计、冷凝管、搅拌器的三口烧瓶中,并向烧瓶中持续通入 N_2 ,在 50℃持续搅拌 5h 后冷却。将反应后的混合液采用高速台式离心机(TGL-16G 型,上海安亭科学仪器有限公司)进行离心,并用无水乙醇和蒸馏水多次洗涤,然

后采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)真空干燥 48h,即制得改性滑石粉,储备备用。

称取 CA 采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)100℃真空干燥 24h,分别称取制得的改性滑石粉、未改性滑石粉分别采用高速多功能粉碎机(200A 型,昆明铁申商贸有限公司)加工成 5000 目(Talc-a 和 Talc-b 分别表示 5000 目未改性滑石粉和 5000 目改性滑石粉),将不同细度滑石粉置于含 50g CA、10g GT 的烧杯中(滑石粉的添加量分别为 CA 质量分数的 1%(wt,质量分数,下同)、2%、3%、4%、5%、0%),将其分别采用恒速搅拌器(S212 型,上海梅颖浦仪器制造有限公司)高速混合 10min,使 CA 与增塑剂充分混合吸收,然后采用转矩流变仪(HAAKE PolyLab-OS 型,德国哈克公司)200℃以 50r/min 的转速混合 10min,即制得 CA/GT/Talc 复合材料。所得 CA/GT/Talc 复合材料再采用全自动硫化成型机(KY-3201 型,东莞开研机械设备厂)200℃进行压片,制成 15cm×10cm×1mm 与 15cm×10cm×4mm 的片材,用于后续表征。

1.4 样品的测试

根据 GB/T 1040.2—2006,采用微机控制电子万能试验机(5967 型,英斯特朗试验设备贸易有限公司)对样品的拉伸性能进行测试,拉伸速率为 50mm/min。按照 GB/T 1843—1996,采用复合式冲击试验机(HIT-2492 型,承德市金建检测仪器有限公司)对样品的冲击性能进行测试,V 形缺口,摆锤能量 2.75J。根据 GB/T 1633—2000,采用热变形-维卡软化点温度测试仪(HDT/V-3216 型,承德市金建检测仪器有限公司)对样品进行维卡软化点测试,试验力为 10N,加热速率为 50℃/h。采用转矩流变仪(HAAKE PolyLab-OS 型,德国哈克公司)对样品进行转矩流变性能测试,测试温度为 200℃,转子转速为 50r/min,样品质量为 60g,测试时间为 10min。采用扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型,日本日立株式会社)对样品断面微观形貌进行观察并拍照,样品在液氮中脆断,用溅射镀膜仪喷金处理 2min,电流为 30mA,加速电压为 10kV。

2 结果与讨论

2.1 滑石粉细度对 CA/GT/Talc 复合材料力学性能的影响

无机粒子填充高分子材料是一个十分复杂的体

系。材料的力学性能受诸多因素的影响,如填料的形状结构、添加量、粒径大小以及表面处理方法等。滑石粉细度对 CA/GT/Talc 复合材料力学性能的影响见图 1。从图 1(a)、图 1(b)、图 1(c)可以看出,含 1250 目、2500 目和 5000 目滑石粉的 CA/GT/Talc 复合材料,随着滑石粉用量的增加,CA/GT/Talc 复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度呈先上升后下降的趋势,这是因为滑石粉用量较低条件下,能够在基体中较好地分散,形成分布均匀的应力集中点,并且在冲击过程中,片状的滑石粉可以阻碍裂纹的扩展,会产生大量微裂纹吸收能量,使裂纹发生偏转,复合材料的力学性能得到提高,在滑石粉用量增加至一定值后,易造成团聚使得应力集中,破坏了基体连续性,使得材料在冲击过程中产生的微裂纹和塑性形变会增大,从而导致力学性能降低^[18];整体可见,滑石粉的粒径越小越有利于复合体系的力学性能的提高,其中以 5000 目滑石粉的效果最为明显,在滑石粉用量为 2% 条件下,超细滑石粉具有良好的增强增韧作用,与未添加滑石粉的 CA/GT 体系相比,拉伸强度从 62MPa 提高至 73.57MPa,断裂伸长率从 13.8% 增加至 25.67%,

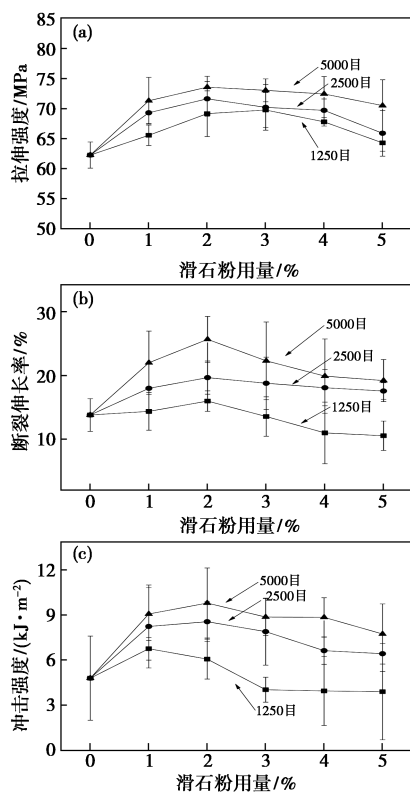


图 1 滑石粉细度对 CA/GT/Talc 复合材料力学性能的影响

[(a) 拉伸强度; (b) 断裂伸长率; (c) 缺口冲击强度]

缺口冲击强度增加约 2 倍。这是由于滑石粉粒径越小,比表面积越大,滑石粉单位体积内暴露在外的一OH 越多,促使滑石粉与 CA 的接触面积增大,这为形成物理缠结提供了保证,导致它们之间的界面作用增强,复合体系的力学性能就越好。

2.2 滑石粉表面处理对 CA/GT/Talc 复合材料力学性能的影响

基于 5000 目滑石粉填充 CA 体系的力学性能较好,进而对其进行表面处理,考察滑石粉表面处理对 CA/GT/Talc 复合材料力学性能的影响。滑石粉表面处理不同 CA/GT/Talc 复合材料的力学性能参数见表 1。从表 1 可知,在滑石粉用量为 2% 条件下,经硅烷偶联剂处理的滑石粉填充 CA 体系 (CA/GT/2% Talc-b) 的拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度均高于未处理滑石粉填充 CA 体系 (CA/GT/2% Talc-a) 的力学性能参数,拉伸强度从 73.57MPa 提高至 81.63MPa,断裂伸长率为 52.00% 提高 1 倍以上,缺口冲击强度为 17.05 kJ/m² 增加约 1 倍。这是由于 KH560 带有环氧基团,CA 分子链上含有大量羟基,环氧基与 CA 的羟基在一定程度下相互作用,使滑石粉在基体中的分散性和相容性提高,因而有利于力学性能的改善^[15];而与未添加滑石粉的 CA/GT 体系相比,拉伸强度从 62.00MPa 提高至 81.63MPa,断裂伸长率从 13.8% 增加至 52.0%,缺口冲击强度为 17.05 kJ/m² 增加约 4 倍。

表 1 滑石粉表面处理不同 CA/GT/Talc 复合材料的力学性能参数

样品 ^①	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %	冲击强度/ (kJ·m ⁻²)
CA/GT/2% Talc-a	73.57	25.67	9.79
CA/GT/2% Talc-b	81.63	52.00	17.05

注:①Talc-a 为 5000 目未改性滑石粉;Talc-b 为 5000 目改性滑石粉。

2.3 CA/GT/Talc 复合材料耐热性能分析

采用 5000 目改性滑石粉条件下,改性滑石粉对 CA/GT/Talc 复合材料维卡软化点的影响见图 2。从图可以看出,随着滑石粉用量的增加,CA/GT/Talc 复合材料的维卡软化温度呈逐渐升高态势,在 5000 目改性滑石粉用量为 2% 条件下,CA/GT/Talc 复合材料的维卡软化温度达到 115.9℃,这主要是因为滑石粉的耐热性较好,从而提高了 CA/GT/Talc 复合材料的维卡软化温度。随着 5000 目

改性滑石粉用量增加,呈片层状的改性滑石粉能够有效形成刚性骨架,起到阻隔作用,阻碍了大分子链的移动,提高了复合材料的耐热性能。

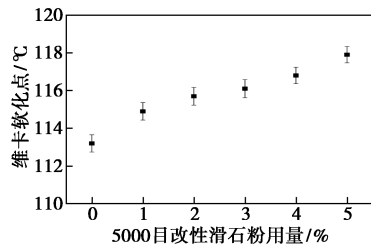


图2 改性滑石粉对 CA/GT/Talc 复合材料维卡软化点的影响

2.4 CA/GT/Talc 复合材料加工流动性能分析

在采用 5000 目改性滑石粉条件下,样品的塑化时间、最大扭矩和平衡扭矩参数见表 2。从表 2 可知,在 5000 目改性滑石粉用量较少条件下,CA/GT/Talc 复合材料的平衡扭矩有所降低,这是由于 5000 目改性滑石粉与基体之间存在一定的摩擦力,同时其片层之间会发生相互滑移,且 5000 目改性滑石粉有一定的润滑作用,使复合材料流动性提高;在 5000 目改性滑石粉用量继续增大条件下,摩擦力的影响又会再次占主导作用,片层之间滑移变得相对困难;在 5000 目改性滑石粉用量为 2% 条件下,CA/GT/Talc 复合材料的塑化时间、最大扭矩和平衡扭矩分别为 37.9s、9.16Nm 和 4.22Nm;在 5000 目改性滑石粉用量超过 2% 条件下,CA/GT/Talc 复合材料的塑化时间、最大扭矩和平衡扭矩呈略微增大态势。

表 2 样品的塑化时间、最大扭矩和平衡扭矩参数^①

样品	塑化时间/s	最大扭矩/Nm	平衡扭矩/Nm
CA/GT	40.0	10.19	4.75
CA/GT/1% Talc-b	38.6	9.52	4.34
CA/GT/2% Talc-b	37.9	9.16	4.22
CA/GT/3% Talc-b	39.4	10.35	4.60
CA/GT/4% Talc-b	40.8	11.32	4.78
CA/GT/5% Talc-b	41.7	12.55	5.27

注:①在反应温度为 200℃,转速为 50r/min 条件下。

2.5 SEM 分析

样品的 SEM 图见图 3。从图 3(a)可以看出,纯 CA/GT 的断面相对光滑,表现出脆性断裂的特征。从图 3(b)可以看出,CA/GT/2% Talc-b 的断面较为粗糙,说明填充少量 5000 目改性滑石粉后,CA/GT/2% Talc-b 复合材料表现出韧性断裂,同时图中可见大量取向一致的片状结构,说明 5000 目改性

滑石粉均匀分散在 CA 基体中,可改变并延长应力传递的方向,在材料断裂时起到应力传递方向和能量消耗的作用。从图 3(c)可以看出,在 5000 目改性滑石粉用量为 5% 条件下,脆断面中有少量脱落的改性滑石粉,说明其发生了一定的团聚,可能由内部未结合的改性滑石粉引起的。从图 3(d)可以看出,5000 目改性滑石粉在 CA 基体中分散较差,团聚现象明显,出现清晰的分界面,说明对滑石粉进行表面改性,能显著改善其与 CA 的相容性。

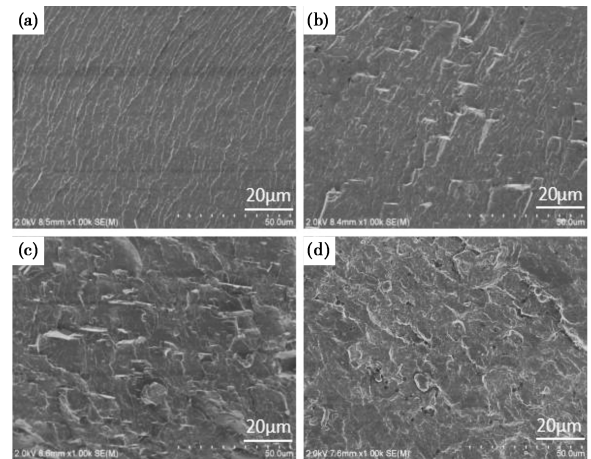


图3 样品的 SEM 图

[(a)CA/GT/0% Talc-b;(b)CA/GT/2% Talc-b;
(c)CA/GT/5% Talc-b;(d)CA/GT/2% Talc-a]

3 结论

(1)将滑石粉与 CA/GT 进行熔融共混,随着改性滑石粉的细度增加,制得的 CA/GT/Talc 复合材料的力学性能提高。

(2)在 5000 目改性滑石粉用量为 2% 条件下,5000 目改性滑石粉能均匀分散于 CA 基体中,显示出较好的相容性,制得的 CA/GT/Talc 复合材料的拉伸强度从 62.00MPa 提高至 81.63MPa,断裂伸长率从 13.8% 增加至 52.0%,缺口冲击强度为 17.05kJ/m² 增加了约 4 倍;同时提高了维卡软化温度,而对转矩流变性能影响不大。

(3)由于滑石粉具有片状结构,在填充 CA 基体中表现出良好的增韧补强效果,且成本较低。

参考文献

- [1] 江镇海.我国醋酸纤维素市场前景广阔[J].合成材料老化与应用,2001(3):39-40.
- [2] 梅洁,陈家楠.醋酸纤维素的现状与发展趋势[J].纤维素科学与技术,1999,7(4):56-62.
- [3] Edgar K J, Buchanan C M, Debenham J S, et al. Advances in

- cellulose ester performance and application[J]. Progress in Polymer Science, 2001, 26(9): 1605-1688.
- [4] 刘登峰, 付登洲, 杨志远, 等. 醋酸纤维素-壳聚糖共混膜的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2008, 36(10): 75-77.
- [5] 刘登峰, 付登洲, 杨志远. 醋酸纤维素均质膜的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2008, 36(2): 39-41.
- [6] 尚秀丽, 孙林, 胡中爱. 导电聚吡咯/醋酸纤维素复合膜的合成及性能研究[J]. 化工新型材料, 2008, 36(1): 62-63.
- [7] 俞文骥, 邹耀邦, 张梅, 等. 非邻苯类环保增塑剂增塑二醋酸纤维素的研究[J]. 中国塑料, 2016, 30(12): 81-85.
- [8] 唐文倩, 吴宏武. 剑麻增强醋酸纤维素复合材料的制备与性能研究[J]. 中国塑料, 2008, 22(6): 12-18.
- [9] Rodríguez F J, Galotto M J, Guarda A, et al. Modification of cellulose acetate films using nanofillers based on organoclays[J]. Journal of Food Engineering, 2012, 110(2): 262-268.
- [10] Abdel-Naby A S, Al-Ghamdi A A. Chemical modification of cellulose acetate by N-(phenyl amino) maleimides; characterization and properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 68(7): 21-27.
- [11] Afroze S, Kabir H, Rahman M M, et al. Elastic and electrical properties of graphite and talc filler reinforced polypropylene (PP) composites[J]. International Journal of Basic & Applied Sciences, 2012, 12: 13-16.
- [12] Akbari A, Jawaid M, Hassan A, et al. Epoxidized natural rubber toughened polylactic acid/talc composites; mechanical, thermal, and morphological properties[J]. Journal of Composite Materials, 2014, 48(7): 769-781.
- [13] Ji S J, Guo X Y, Dong J X, et al. Study on the composite strengthening effect of talc and kyanite addition on corundum/mullite based ceramic foam[J]. Advanced Materials Research, 2011, 197/198: 429-435.
- [14] Mueller C D, Nazarenko S, Ebeling T, et al. Novel structures by microlayer coextrusion—talc-filled PP, PC/SAN, and HDPE/LLDPE[J]. Polymer Engineering & Science, 1997, 37(2): 355-362.
- [15] Liu K, Stadlbauer W, Zitzenbacher G, et al. Effects of surface modification of talc on mechanical properties of polypropylene/talc composites[C]. American Institute of Physics Conference Series, AIP Publishing LLC, 2016, 1713(1): 281-309.
- [16] 张东兴, 黄龙男, 王荣国, 等. 硅烷偶联剂对滑石粉、空心玻璃微珠表面改性的研究[J]. 纤维复合材料, 2000, 17(2): 10-12.
- [17] Wang X, Wu J, Shu B, et al. Performance of nitrile rubber filled with micro-talc powder[J]. Journal of Southwest Petroleum University, 2012, 34(2): 156-160.
- [18] 刘学习, 戴干策. 滑石粉增强增韧玻璃纤维毡增强聚丙烯复合材料的研究[J]. 石油化工, 2005, 34(4): 380-383.

收稿日期: 2018-07-13

修稿日期: 2019-09-29

(上接第 137 页)

挥发性较弱, 燃烧反应大都在表面, 不利于燃烧速度的提高; 无水乙醇 C 链短, 挥发性较强, 燃烧时伴随挥发, 燃烧较快, 利于燃速的提高; 火棉胶为硝化棉 (NC) 的丙酮溶液, 丙酮挥发较快, 与乙醇无差异, 同时 NC 的引入增强了反应速度及温度, 因此胶体粘结剂采用火棉胶作为稀释剂, 胶体与火棉胶的质量配合比 1:1 条件下, 制得的复合铝热剂胶体具有最佳的性能。

表 8 不同稀释剂稀释后样品的燃烧现象

样品 编号	稀释剂	燃烧现象	燃烧 时间/s
1	无水乙醇	燃烧时间较长、速度平稳、燃烧完全	32
2	汽油	燃烧时间长、产生明显黑烟、导致橡胶 燃烧不充分	46
3	火棉胶	燃烧时间适中、速度平稳、燃烧完全	27

3 结论

采用复合铝热剂胶体化, 使复合铝热剂胶体具

有粘结性、可塑性及良好的燃烧性能, 成功制得复合铝热剂胶体。在丁腈橡胶与 KNO_3 的用量配合比为 4:3, 采用火棉胶作为稀释剂, 并与火棉胶的质量配合比为 1:1 条件下, 制得的复合铝热剂胶体燃烧时间适中, 燃烧时间为 27s, 燃烧速度平稳, 燃烧完全, 具有较好的燃烧性能。

参考文献

- [1] 王鹏, 张靖. 烟火切割剂力学分析及药剂配方设计与实验[J]. 含能材料, 2011, 19(4): 459-463.
- [2] 张启功, 安振涛, 肖辉, 等. 基于金属熔流的未爆弹药销毁技术研究进展[J]. 工程爆破, 2016, 22(4): 47-51.
- [3] 周浩生, 周琥, 陆继东. 弱氧条件下橡胶的燃烧机理[J]. 燃烧科学与技术, 2001, 7(2): 186-190.
- [4] 赵光贤. 橡胶的燃烧、阻燃和阻燃剂[J]. 中国橡胶, 2008, 24(6): 31-36.
- [5] 常冠军. 橡胶常用数据速查手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 2012, 54-55.
- [6] 刘大华. 合成橡胶工业手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991, 14-121.

收稿日期: 2018-07-20

修稿日期: 2019-09-10